

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000818 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 131/04,
C08K 5/34

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06421

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2002 (12.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 30 097.2 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE

(DE). **FRIEDRICH, Klaus** [DE/DE]; Weizenacker 7, 32549 Bad Oeynhausen (DE). **JAKUBOWSKI, Gerard** [DE/DE]; Lüneburger Str. 33e, 27751 Delmenhorst (DE). **LOHR, Christoph** [DE/DE]; Am Wolfshahn 16, 42117 Wuppertal (DE). **HALLER, Werner** [DE/DE]; Isarstr. 8, 40699 Erkrath (DE). **PAVEZ ARANGUIZ, Roberto, Antonio** [CL/CL]; Santiago Street #288, Graneros. VI Region (CL).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, CZ, PL, RU, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRÜNEWÄLDER, Bernhard** [DE/DE]; Benrather Str. 31a, 40721 Hilden

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MULTI-COMPONENT ADHESIVE

(54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENKLEBSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a multi-component adhesive that contains at least two components A and B, wherein a) component A contains at least one polymer dispersion, comprising water, at least one polymer producible by emulsion polymerization, at least one protective colloid, at least one water-soluble, acidic metal salt, and b) component B contains at least one cross-linking resin. The invention further relates to an adhesive kit that contains at least two of the above-mentioned components, and to the use of components A and B in multi-component adhesives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Mehrkomponentenklebstoff mit mindestens 2 Komponenten A und B, wobei a) Komponente A mindestens eine Polymerdispersion, enthaltend Wasser, mindestens ein durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres, mindestens ein Schutzkolloid, mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz und b) Komponente B mindestens ein Vernetzerharz enthält, ein Klebstoffkit, das mindestens zwei der oben genannten Komponenten enthält sowie die Verwendung der Komponenten A und B in Mehrkomponentenklebstoffen.

Mehrkomponentenklebstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Mehrkomponentenklebstoff mit mindestens 2 Komponenten A und B, wobei

- a) Komponente A mindestens eine Polymerdispersion, enthaltend Wasser, mindestens ein durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres, mindestens ein Schutzkolloid, mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz und
- b) Komponente B mindestens ein Vernetzerharz enthält.

Der Einsatz von Klebstoffen bei der Fertigung industrieller Güter verdrängt in zunehmendem Maße mechanische Befestigungsmittel. Dies geschieht insbesondere dort, wo die Verbindung zweier Werkstücke nur moderaten mechanischen Belastungen ausgesetzt ist. Der Vorteil des Einsatzes von Klebstoffen zur Herbeiführung mechanischer Verbindungen liegt insbesondere in der einfachen Anwendung der Klebstoffe, der Möglichkeit die Verbindung von Werkstoffen kontinuierlich und gewünschtenfalls vollflächig zu betreiben und der hohen Belastbarkeit moderner Klebstoffe, wie sie beispielsweise in der Möbelindustrie zum Einsatz kommen, begründet.

Häufig kommen in diesem Bereich Dispersionsklebstoffe zum Einsatz wie sie beispielsweise durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßriger Phase erhältlich sind. Nachteilig wirkt sich bei solchen Klebstoffen jedoch die Tatsache aus, daß sie aufgrund der Gegenwart von Emulgatoren und Schutzkolloiden in der wäßrigen Dispersion häufig nur eine geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Feuchtigkeit oder Wasser aufweisen.

So beschreibt beispielsweise die GB-A 1,440,337 einen Klebstoff, der über eine lange Lagerfähigkeit und gegenüber Feuchtigkeit beständig sein soll. Der beschriebene Klebstoff enthält ein Vinylester-Polymeres, Polyvinylalkohol als Schutzkolloid, ein wasserlösliches Harnstoff-Formaldehydharz mit einem niedrigeren Kondensationsgrad und ein wasserlösliches, saures Metallsalz. Aus den in der Schrift offenbarten Beispielen ergibt sich jedoch, daß der entsprechende Klebstoff den Anforderungen wie sie in modernen Klebstoffanwendungen in bezug auf Wasserfestigkeit auftreten, nicht gewachsen ist. Darüber hinaus werden keine Mehrkomponentenklebstoffe beschrieben, die mindestens zwei voneinander getrennte Komponenten aufweisen.

Die EP-B 0 686 682 betrifft einen Dispersionsklebstoff auf Polyvinylester-Basis, dessen Verfilmungen eine erhöhte Wasserresistenz aufweisen. Zu diesem Zweck wird eine wäßrige Polyvinylester-Dispersion eingesetzt, die neben polymeren Schutzkolloiden wasserlösliche, mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbare Verbindungen und Derivate von Polyaldehyden enthält, aus denen in sauren Medien Aldehydgruppen kontrolliert freisetzbar sind. Mehrkomponentenklebstoffe werden jedoch nicht beschrieben.

Nachteilig wirkt sich beim oben genannten Stand der Technik insbesondere die Tatsache aus, daß die beschriebenen Klebstoffe entweder nicht die gestellten Anforderungen bezüglich der Wasserfestigkeit erfüllen oder als Vernetzungsmittel niedermolekulare Polyaldehyde, entweder in freier Form oder beispielsweise als Bisulfitaddukt, benötigen. Problematisch ist hierbei, daß die genannten Polyaldehyde bzw. deren Addukte in der Regel einen starken Eigengeruch aufweisen, der unter Umständen als störend oder sogar gesundheitsschädlich empfunden wird.

In der Praxis angewandte Polymerdispersionen, die im Bereich Verklebung von Holz und Holzwerkstoffen in Industrie und Handwerk aber auch im Do-it-yourself-Bereich (Heimwerkerbereich) zum Einsatz kommen, sind in der Regel fertig konfektionierte einkomponentige Klebstoffe, die sich im wesentlichen in ihrer Wasserfestigkeit unterscheiden. Solche einkomponentigen, für den Verarbeiter zum Gebrauch fertigen Klebstoffe sind, je nach ihrer Wasserfestigkeit nach dem Abbinden, unterschiedlich lange lagerstabil. Prinzipiell nimmt bei solchen Klebstoffen mit zunehmender Wasserfestigkeit

3.

die Lagerstabilität ab. So werden in der Praxis üblicherweise PVAc-Dispersionen eingesetzt, die in der Wasserfestigkeitsklasse D2, gemessen nach DIN EN 204, eingestuft sind. Diese Dispersionen weisen zwar eine gute Lagerstabilität auf, können jedoch nicht in Bereichen mit häufiger Einwirkung von Feuchtigkeit eingesetzt werden. Sie eignen sich lediglich zum Einsatz in Innenbereichen mit gelegentlich kurzzeitiger Einwirkung von abfließendem kaltem Wasser.

Aus dem Stand der Technik sind darüber hinaus auch einkomponentige Dispersionsklebstoffe bekannt, welche die Beanspruchungsgruppe D3 nach DIN EN 204 erfüllen. Diese Dispersionsklebstoffe weisen zwar eine höhere Wasserfestigkeit auf, verfügen aber nur über eine Lagerstabilität von nur etwa 6 bis 12 Monaten bei Raumtemperatur.

Während solche Lagerstabilitäten aufgrund eines regelmäßigen und üblicherweise planbaren Durchsatzes an Klebstoffen im industriellen Bereich häufig ausreichend sind, trifft dies auf Heimwerkerprodukte im Do-it-yourself Bereich nicht zu. Hier wird für eine Verklebung häufig zunächst nur eine geringere Menge Klebstoff benötigt, wobei der verbleibende Klebstoffrest lagerbar und einer späteren Verwendung zugänglich sein soll.

Ein weiterer Nachteil derartiger Klebstoffsysteme besteht darin, daß sie, ausgelöst durch ihren Gehalt an Härter, häufig das zu verklebende Holz verfärben. Insbesondere Modehölzer wie amerikanisches Ahorn, Birke, Buche oder Kirschbaum sind davon betroffen. Dabei reagieren die Holzinhaltsstoffe mit dem Härtersystem des Klebstoffes zu irreversiblen Farbkomplexen. Derartige Verfärbungen werden vom Anwender jedoch nicht toleriert.

Darüber hinaus gibt es auch einkomponentige Dispersionsklebstoffe, welche eine hohe Wasserfestigkeit aufweisen, jedoch durch ein sehr reaktives Härtersystem nur Lagerstabilitäten von ca. 3 bis 6 Monaten bei Raumtemperatur aufweisen. Derartige Dispersionen führen darüber hinaus ebenfalls häufig zu Verfärbungen an den vorgenannten Hölzern.

Ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannt sind beispielsweise mehrkomponentige Klebstoffe auf Polyisocyanatbasis. Derartige Klebstoffe weisen zwar in der Regel eine gute Wasserbeständigkeit auf, sind jedoch nicht frei von Nachteilen. So neigen derartige Klebstoffe bei Wasserzutritt zur Isocyanatkomponente oft zum Schäumen. Darüber hinaus sind Topfzeit und offene Zeit bei derartigen Klebstoffen häufig sehr kurz. Die Klebstoffe sind zudem in der Regel teuer, da der feuchtigkeitsempfindliche Isocyanathärter eine aufwendige Verpackung benötigt und oft unter Schutzgas abgefüllt werden muß. Aufgrund des Gehalts an Isocyanaten sind derartige Klebstoffe in vielen Ländern Kennzeichnungspflichtig, wodurch die Akzeptanz beim Verbraucher verringert wird.

Es war daher Aufgabe, einen Dispersionsklebstoff zur Verfügung zu stellen, der die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Klebstoffe nicht aufweist. Insbesondere bestand eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, einem Mehrkomponentenklebstoff zur Verfügung zu stellen, dessen Wasserfestigkeit durch Vermischen mindestens einer Harz- und mindestens einer Härterkomponente im Vergleich zur Wasserfestigkeit einer nur mit der Harzkomponente durchgeführten Verklebung erhöht wird.

Gelöst wird die Aufgabe durch einen mindestens zwei Komponenten umfassenden Mehrkomponentenklebstoff, wie es im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Mehrkomponentenklebstoff mit mindestens 2 Komponenten A und B, wobei

- a) Komponente A mindestens eine Polymerdispersion, enthaltend Wasser, mindestens ein durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres, mindestens ein Schutzkolloid, mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz und
- b) Komponente B mindestens ein Vernetzerharz auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, Hydroxymethyl-substituierte Melamine, Hydroxymethyl-substituierten Imidazolidinonen oder Thioimidazolidinonen, Hydroxymethyl-substituierten Pyrimidinonen oder Hydroxymethyl-substituierten Triazinonen oder deren Selbstkondensationsprodukte oder gemischte Kondensate aus zwei oder mehr

der genannten Verbindungen, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen
enthält.

Unter einem Mehrkomponentenklebstoff wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Klebstoff verstanden, der mindestens zwei getrennt voneinander vorliegende Komponenten umfaßt. Die einzelnen Komponenten eines Mehrkomponentenklebstoffs sind in der Regel miteinander reaktiv. Zur Anwendung eines Mehrkomponentenklebstoffs werden die einzelnen Komponenten miteinander vermischt, wodurch sich der eigentliche, Klebekraft entfaltende Klebstoff ergibt.

Ein Mehrkomponentenklebstoff gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt mindestens 2 Komponenten A und B. Es ist erfindungsgemäß jedoch ebenso vorgesehen, daß ein erfindungsgemäßer Mehrkomponentenklebstoff mehr als 2 Komponenten, beispielsweise 3, 4 oder mehr Komponenten aufweist. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein erfindungsgemäßer Mehrkomponentenklebstoff jedoch zwei oder drei Komponenten, insbesondere zwei Komponenten auf.

Ein erfindungsgemäßer Mehrkomponentenklebstoff enthält mindestens eine Komponente A, wobei eine solche Komponente A mindestens eine Polymerdispersion, mindestens ein Schutzkolloid, mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz enthält.

Unter einer "Polymerdispersion" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Dispersion partikelförmiger Polymerteilchen in wäßriger Phase verstanden. Die Größe der Polymerteilchen bewegt sich dabei in einem Rahmen, wie er üblicherweise bei der Durchführung von Polymerisationen mittels Emulsionspolymerisation eingehalten wird. Beispielhafte Größen liegen im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einem Bereich von etwa 0,001 bis etwa 100 µm oder etwa 0,05 bis etwa 20 µm, vorzugsweise von etwa 0,01 bis 5 µm, und insbesondere von etwa 0,01 bis 2 µm.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polymerdispersionen können Wasser enthalten, das aus einer beliebigen Quelle stammt. Beispielsweise handelt es sich beim in den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen eingesetzten Wasser um Leitungswasser, wie es

in der Regel aus entsprechenden Versorgungsquellen erhältlich ist. Es ist jedoch ebenso gut möglich in den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen Grundwasser, Brauchwasser, Prozeßwasser oder in sonstiger Form aus einem Kreislauf wiedergewonnene Server einzusetzen, sofern der pH-Wert und der Salzgehalt die Aufrechterhaltung stabiler Polymerdispersionen erlauben.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen eignen sich olefinisch ungesättigte Monomere, die einer Emulsionspolymerisation zugänglich sind. Geeignete Polymere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen sind beispielsweise Vinylester-Polymere, deren monomerer Grundbaustein ein Vinylester einer linearen oder verzweigten Carbonsäure mit etwa 2 bis etwa 44, beispielsweise etwa 3 bis etwa 15 C-Atomen darstellt. Als Monomere für diese homo- oder copolymeren Polyvinylester kommen Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylester von gesättigten verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis etwa 15 C-Atomen im Säurerest, Vinylester von längerkettigen gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren wie Vinyl Laurat, Vinylstearat oder Vinylester der Benzoesäure und substituierter Derivate der Benzoesäure wie Vinyl-p-tert-butylbenzoat in Frage. Die genannten Vinylester können jeweils einzeln oder als Gemische aus zwei oder mehr der genannten Vinylester im Polyvinylester vorliegen. Der Anteil solcher Vinylester im gesamten Polymeren beträgt im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mindestens etwa 50 Gew.-%, beispielsweise mindestens etwa 75 Gew.-%.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in der Polymerdispersion auch Polymere vorliegen, die neben einem der obengenannten Vinylester oder einem Gemisch aus zwei oder mehr der obengenannten Vinylester noch weitere Comonomere aufweisen. Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den obengenannten Vinylestern copolymerisiert sein können sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure sowie deren Ester mit primären und sekundären gesättigten einwertigen Alkoholen mit 1 bis etwa 28 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, cycloaliphatischen Alkoholen wie Cyclohexanol, Hydroxymethylcyclohexan oder Hydroxyethylcyclohexan. Ebenfalls geeignet sind die Ester der obengenannten, ethylenisch ungesättigten Säuren mit längerkettigen Fettalkoholen. Ebenfalls als Comonomere geeignet sind ethylenisch ungesättigte

Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Citraconsäure sowie deren Mono- oder Diester mit gesättigten einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis etwa 28 C-Atomen. Der Anteil solcher Comonomeren an den in der erfindungsgemäß einsetzbaren Polymerdispersion vorliegenden Polymeren kann bis zu etwa 25 Gew.-% betragen, beispielsweise etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.-%.

Ebenfalls als Comonomere geeignet sind einfache ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethylen oder α -Olefine mit etwa 3 bis etwa 28 C-Atomen, beispielsweise Propylen, Butylen, Styrol, Vinyltoluol, Vinylxylol sowie halogenierte ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid und dergleichen. Derartige Comonomere können einen Anteil am im Rahmen der erfindungsgemäßen Dispersionen einsetzbaren Polymeren von bis zu etwa 50 Gew.-% oder darunter, beispielsweise etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-% aufweisen.

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Comonomere einsetzbar sind beispielsweise mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere. Beispiele für solche Monomeren sind Diallylphthalate, Diallylmalinat, Triallylcyanurat, Tetraallyloxyethan, Divinylbenzol, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Divinyladipat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Vinylcrotonat, Methylenbisacrylamid, Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoldiacrylat oder Trimethylolpropantriacyrat oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Der Anteil solcher Comonomeren an den in den erfindungsgemäß einsetzbaren Polymerdispersionen vorliegenden, durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymeren beträgt bis zu etwa 10 Gew.-%, beispielsweise etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%.

Weiterhin als Comonomere geeignet sind ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit N-funktionellen Gruppen. Hierzu zählen beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Allylcarbamate, Acrylnitril, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate sowie die N-Methylolester, -alkylether oder Mannichbasen des N-Methylolacrylamids oder N-Methylolmethacrylamids oder N-Methylolallylcarbamats, Acrylamidoglykolsäure, Acrylamidomethoxyessigsäuremethylester, N-(2,2-Dimethoxy-1-

hydroxyethyl)acrylamid, N-Dimethylaminopropylacrylamid, N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Butylmethacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Cyclohexylmethacrylamid, N-Dodecylacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, Ethylimidazolidonmethacrylat, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon und dergleichen.

Weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen geeignete organische Polymere entstammen der Gruppe der Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR). Solche Kautschuke werden durch Copolymerisation von Styrol und Butadien hergestellt und enthalten die beiden Monomere in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von etwa 23,5 zu 76,5 oder etwa 40 zu 60. Die SBR werden üblicherweise durch Emulsionspolymerisation in Wasser hergestellt.

Eine weitere geeignete Gruppe von Polymeren sind die Polyvinylacetate (PVAc). Die Polyvinylacetate stellen thermoplastische Polymere des Vinylacetats dar. Die Polymerisation erfolgt in der Regel durch Suspensions- oder Emulsionspolymerisation.

Eine weitere geeignete Gruppe von Polymeren stellen die Polyethylenhomo- und Copolymere dar. Eine radikalische Polymerisation von Ethylen wird beispielsweise im Rahmen der Hochdruckpolymerisation zu LDPE bei Drücken von etwa 1.400 bis 3.500 bar unter Temperaturen von 150 bis 350 °C durchgeführt. Die Reaktion wird dabei durch Sauerstoff oder Peroxide gestartet. Als Comonomere eignen sich lineare oder verzweigte α,β -ungesättigte Olefine.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Polymeren stellen die Polyacrylsäureester oder die Methacrylsäureester oder Copolymere aus Polyacrylsäureestern und Polymethacrylsäureestern dar. Gegebenenfalls können die genannten Polymere noch geringe Anteile (bis zu etwa 10 %) freie Acrylsäure- oder Methacrylsäuregruppen aufweisen.

Ein weiteres als Bestandteil der erfindungsgemäß einsetzbaren Polymerdispersionen geeignetes Polymeres ist das Polyvinylidenchlorid. Das Polymere wird vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation von 1,1-Dichlorethylen erhalten. Besonders geeignet sind

Copolymere von 1,1-Dichlorethylen mit Acrylaten, Methacrylaten, Vinylchlorid oder Acrylnitril.

Ein weiteres geeignetes Polymeres ist das Polyvinylidenfluorid. Das Polymere läßt sich durch Polymerisation von Vinylidenfluorid erhalten und kann beispielsweise durch Copolymerisation mit geeigneten Monomeren wie Ethylen, Acrylnitril, Acrylatestern, Methacrylatestern und dergleichen in bezug auf chemische und mechanische Eigenschaften angepaßt werden.

Ebenfalls geeignet sind die Polyvinylchloride, wie sie durch Emulsionspolymerisation (E-PVC) erhältlich sind.

Die genannten Polymeren können im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der in Komponente A enthaltenen Polymerdispersion sowohl einzeln als auch als Gemisch aus zwei oder mehr davon vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als organisches Polymeres ein Copolymeres von Vinylacetat und Ethylen (EVA-Copolymeres) eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Polymerdispersion in Komponente A Polyvinylacetat oder Polyacrylat, insbesondere Polybutylacrylat oder ein Gemisch aus Polyvinylacetat und Polyacrylat.

Die in Komponente A einsetzbare Polymerdispersion enthält die genannten, durch Emulsionspolymerisation herstellbaren Polymeren in einer Menge von mindestens etwa 30 Gew.-%. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil an solchen Polymeren mindestens etwa 35 oder mindestens etwa 40 Gew.-%. Der Gehalt an solchen Polymeren kann jedoch auch darüber liegen, beispielsweise bei mindestens etwa 45 Gew.-% oder mindestens etwa 50 Gew.-% oder darüber, beispielsweise bei mindestens etwa 55 oder mindestens etwa 60 Gew.-%.

Die Komponente A enthält neben Wasser und den bislang genannten, durch Emulsionspolymerisation herstellbaren organischen Polymeren noch mindestens ein Schutzkolloid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Schutzkolloiden. Als Schutzkolloide

eignen sich beispielsweise veretherte Cellulosederivate wie Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose. Ebenfalls geeignet sind Polyvinylpyrrolidon oder Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, gegebenenfalls in Form ihrer Copolymerisate mit gegebenenfalls OH-Gruppen tragenden Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure, sowie Copolymere der Maleinsäure oder des Maleinsäureanhydrids mit weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Methylvinylether oder Styrol. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Komponente A als Schutzkolloid Polyvinylalkohol, beispielsweise Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von etwa 30 bis etwa 100 Gew.-%, beispielsweise etwa 60 bis etwa 98 Gew.-% oder etwa 70 bis etwa 88 Gew.-%, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Polyvinylalkohole.

Die Komponente A geeigneten Schutzkolloide kann, wie oben beschrieben, beispielsweise nur ein Schutzkolloid enthalten. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung genauso gut möglich, daß eine erfindungsgemäß einsetzbare Komponente A ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Schutzkolloide enthält.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Komponente A ein OH-Gruppen tragendes Schutzkolloid. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Komponente Polyvinylalkohol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Polyvinylalkoholen mit unterschiedlichen Hydrolysegraden als Schutzkolloid.

Der gesamte Anteil des Schutzkolloids oder der Schutzkolloide an der gesamten Komponente A beträgt etwa 0,1 bis etwa 20, beispielsweise etwa 0,5 bis etwa 15 oder etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%.

Die im Rahmen eines erfindungsgemäßen Mehrkomponentenklebstoffs enthaltene Komponente A enthält darüber hinaus mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz. Geeignete Salze sind beispielsweise die Nitrate, Chloride, Oxychloride oder Sulfate von Aluminium, Eisen, Chrom, Titan, Zirkonium oder Vanadium. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden insbesondere die Salze des Aluminiums, des Chroms oder des Zirkoniums, beispielsweise Aluminiumchlorid,

Aluminiumnitrat, Chromchlorid oder Zirkonoxychlorid eingesetzt. Die genannten sauren Metallsalze können im Rahmen der vorliegenden Erfindung jeweils alleine oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

Die entsprechenden Salze werden in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Komponente A, beispielsweise etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% oder etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-%, eingesetzt. Vorteilhafterweise wird eine Lösung der entsprechenden Metallsalze in die Komponente A eingeführt.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das entsprechenden Metallsalze oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der entsprechenden Metallsalze in einer Menge zugegeben, daß der pH-Wert der Komponente A etwa 1 bis etwa 5 beträgt. Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der pH-Wert der Komponente A etwa 2 bis etwa 4,5, beispielsweise etwa 2,5 bis etwa 3,8.

Wenn der pH-Wert der Komponente A auch über längere Zeit stabil bleiben soll, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Komponente A ein Puffersystem zugegeben wird. Geeignete Puffersysteme für die Dispersion sind beispielsweise:

- Carbonat/Hydrogencarbonat
- Natriumacetat/Essigsäure,
- Monokaliumcitrat ($\text{KH}_2\text{-citrat}$),
- Mononatriumphosphat/Zitronensäure.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Komponente A noch mindestens ein ionisches Tensid enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist ein solches ionisches Tensid ein Molekulargewicht von weniger als etwa 600 auf.

Es können hierbei anionische, kationische oder ampholytische Tenside, oder Gemische aus zwei oder mehr davon, enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfate, insbesondere solche mit einer Kettenlänge von etwa 8 bis etwa 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylethersulfate mit etwa 8 bis etwa 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis etwa 10 Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) Einheiten, oder deren

Gemisch, im hydrophilen Teil des Moleküls, Sulfonate, insbesondere Alkylsulfonate, mit etwa 8 bis etwa 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit etwa 8 bis etwa 18 C-Atomen, Tauride, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis etwa 15 C-Atomen, die gegebenenfalls mit 1 bis etwa 20 EO-Einheiten ethoxyliert sein können, Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren, beispielsweise von Fettsäuren oder Harzsäuren mit etwa 8 bis etwa 32 C-Atomen oder deren Gemischen, Phosphorsäurepartialester und deren Alkali- und Ammoniumsalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Komponente A als anionische Tenside Alkyl- und Alkarylphosphate mit etwa 8 bis etwa 22 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- oder Alkaryletherphosphate mit etwa 8 bis etwa 22 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1 bis etwa 10 EO-Einheiten.

Beispiele für kationische Tenside sind Salze von primären, sekundären oder tertiären Fettaminen mit etwa 8 bis etwa 24 C-Atomen mit Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäuren, quaternäre Alkyl- und Alkylbenzylammoniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylgruppen etwa 6 bis etwa 24 C-Atome aufweisen, insbesondere die Halogenide, Sulfate, Phosphate oder Acetate, oder Gemische aus zwei oder mehr davon, Alkylpyridinium-, Alkylimidazolium- oder Alkylloxazolidiniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylkette bis zu etwa 18 C-Atome aufweist, beispielsweise die Halogenide, Sulfate, Phosphate oder Acetate, oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Beispiele für ampholytische Tenside sind langkettig substituierte Aminosäuren wie N-Alkyl-di(aminoethyl)glycin oder N-Alkyl-2-aminopropionsäuresalze, Betaine, wie N-(3-acylamidopropyl)-N,N-dimethylammoniumsalze mit einem C₈₋₁₈-Acylrest oder Alkylimidazoliumbetaine.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Komponente A eines oder mehrere der folgenden anionischen Tenside: die Alkalisalze, insbesondere das Na-Salz der C_{12/14}-Fettalkoholethersulfate, Alkylphenolethersulfate, insbesondere deren Alkali- oder NH₄-Salze, Na-n-Dodecylsulfat, Di-K-Ölsäuresulfonat (C₁₈), Na-n-alkyl-(C₁₀C₁₃)-benzolsulfonat, Na-2-Ethylhexylsulfat, NH₄-Laurylsulfat

(C_{8/14}), Na-Laurylsulfat (C_{12/14}), Na-Laurylsulfat (C_{12/16}), Na-Laurylsulfat (C_{12/18}), Na-Cetylstearylsulfat (C_{16/18}), Na-Oleylcetylsulfat (C_{16/18}), Sulfobernsteinsäuremonoester-di-Na-Salz, Fettalkoholsulfosuccinat-di-Na-Salz, Dialkylsulfosuccinat-Na-Salz oder Di-Na-Sulfosuccinamat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Wenn die Komponente A ionische Tenside enthält, so sind sie in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einer Menge von bis zu etwa 1,5 Gew.-% oder weniger, beispielsweise bis zu etwa 0,8 Gew.-% oder etwa 0,5 Gew.-%, oder weniger, bezogen auf die gesamte Komponente A, enthalten. Gegebenenfalls können auch geringere Mengen an ionischem Tensid enthalten sein, beispielsweise bis zu etwa 0,2 Gew.-% oder darunter, beispielsweise etwa 0,1 Gew.-%, 0,05 Gew.-% oder 0,02 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Komponente A mindestens ein nichtionisches Tensid mit einem Molekulargewicht von weniger als etwa 600 enthalten.

Beispiele für nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykolether, vorzugsweise solche mit etwa 8 bis etwa 20 EO-Einheiten und Alkylresten mit etwa 8 bis etwa 20 C-Atomen, Alkylarylpolyglykolether, vorzugsweise solche mit etwa 8 bis etwa 40 EO-Einheiten und etwa 8 bis etwa 20 C-Atomen in den Alkyl- oder Arylresten, Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymere, vorzugsweise solche mit etwa 8 bis etwa 40 EO- bzw. PO-Einheiten, Additionsprodukte von Alkylaminen mit Alkylresten von etwa 8 bis etwa 22 C-Atomen mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, Fett- und Harzsäuren mit etwa 6 bis etwa 32 C-Atomen, Alkylpolyglykoside mit linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylresten mit im Mittel etwa 8 bis etwa 24 C-Atomen und einem Oligoglykosidrest mit etwa 1 bis etwa 10 Hexose- oder Pentoseeinheiten im Mittel oder Gemische aus zwei oder mehr davon, Naturstoffe und deren Derivate wie Lecithin, Lanolin oder Sarkosin, polare Gruppen enthaltende lineare Organo(poly)siloxane, insbesondere solche mit Alkoxygruppen mit bis zu etwa 10 C-Atomen und bis zu etwa 20 EO- oder PO-Gruppen.

Als nicht ionische Tenside geeignet sind beispielsweise Nonylphenolethoxylate, Octylphenolethoxylate, C_{12/14}-Fettalkoholethoxylate, Oleylcetylethoxylate, C_{16/18}-

Fettalkoholethoxylate, Cetylstearylethoxylate, ethoxylierte Triglyzeride, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonooleat, Sorbitan-20EO-monooleat, Sorbitan-20EO-monostearat oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäß einsetzbare Komponente A, beispielsweise zusätzlich zu einem Puffersystem oder anstatt eines solchen, noch eine oder mehrere Verbindungen, die zur Reaktion mit einer starken Mineralsäure, wie sie beispielsweise bei der Verwendung der sauren Metallsalze im Rahmen der vorliegenden Erfindung freigesetzt werden kann, unter Neutralisierung derselben reagieren kann. Geeignet sind hierzu beispielsweise Amine, die unter Protonierung mit einer Mineralsäure umgesetzt werden können. Geeignete Amine sind beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, die gegebenenfalls noch eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweisen können. Besonders geeignet sind Amine, die eine oder mehrere OH-Funktionalitäten aufweisen, beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin oder insbesondere Triethanolamin. Weiterhin geeignet sind Verbindungen mit mindestens einer Epoxygruppe, die sich ebenfalls zu diesem Zweck eignen.

Besonders geeignet sind hierzu beispielsweise epoxidierte natürliche Fette oder Fettsäuren, wie sie beispielsweise unter dem Namen Edenol® von der Firma Henkel vertrieben werden. Besonders geeignet sind beispielsweise die Produkte Edenol D81, Edenol D82 und Edenol D83, die in der nachfolgenden Tabelle charakterisiert werden:

| | EDENOL D 81 | EDENOL D 82 | EDENOL D 83 |
|--------------------------|---------------|---------------|-------------|
| Oxirangehalt | 6,3 - 7,0 % | 6,5 - 7,0 | 6,5 - 7,0 % |
| Säurepunkt | 0,0 - 0,5 | 0,0 - 0,3 | 0,0 - 0,3 |
| Jodzahl | 0,0 - 5 | 0,0 - 2,5 | 0,0 - 2,5 |
| Brechungsindex, 20 °C | 1,472 - 1,474 | 1,472 - 1,474 | 1,472-1,474 |

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Dispersion bis zu etwa 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, an Zusatzstoffen. Zu den Zusatzstoffen zählen beispielsweise Stabilisatoren, Entschäumer, Antioxidantien, Photostabilisatoren, Pigmentverteiler, Füllstoffe, pH-Regler, Weichmacher und dergleichen.

Als Weichmacher geeignet sind beispielsweise Ester wie Abietinsäureester, Adipinsäureester, Azelainsäureester, Benzoesäureester, Buttersäureester, Essigsäureester, Ester höherer Fettsäuren mit etwa 8 bis etwa 44 C-Atomen, Ester OH-Gruppen tragender oder epoxidierter Fettsäuren, Fettsäureester und Fette, Glykolsäureester, Phosphorsäureester, Phthalsäureester, von 1 bis 12 C-Atomen enthaltenden linearen oder verzweigten Alkoholen, Propionsäureester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester, Thiobuttersäureester, Trimellithsäureester, Zitronensäureester, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignet sind die asymmetrischen Ester der difunktionellen, aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise das Veresterungsprodukt von Adipinsäuremonooctylester mit 2-Ethylhexanol (Edenol DOA, Fa. Henkel, Düsseldorf) oder das Veresterungsprodukt von Phthalsäure mit Butanol.

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind die reinen oder gemischten Ether monofunktioneller, linearer oder verzweigter C₄₋₁₆-Alkohole oder Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen Ethern solcher Alkohole, beispielsweise Dioctylether (erhältlich als Cetiol OE, Fa. Henkel, Düsseldorf).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Weichmacher endgruppenverschlossene Polyethylenglykole eingesetzt. Beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylenglykoldi-C₁₋₄-alkylether, insbesondere die Dimethyl- oder Diethylether von Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Die erfindungsgemäße Komponente A kann darüber hinaus bis zu etwa 10 Gew.-% an üblichen Tackifiern enthalten. Als Tackifier geeignet sind beispielsweise Harze, Terpen-Oligomere, Cumaron-/Inden-Harze, aliphatische, petrochemische Harze und modifizierte Phenolharze.

Die erfindungsgemäße Komponente A kann bis zu etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% an UV-Stabilisatoren enthalten. Als UV-Stabilisatoren besonders geeignet sind die sogenannten Hindered Amine Light Stabilisators (HALS).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist eine erfindungsgemäße Komponente A etwa

- 20 bis 70 Gew.-% eines durch Emulsionspolymerisation herstellbaren Polymeren oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon
- 0,5 bis 15 Gew.-% eines Schutzkolloids oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Schutzkolloiden
- 0,05 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen, sauren Metallsalzes oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon,
- 29,44 bis 79,44 Gew.-% Wasser
- 0 bis 0,5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids,
- 0 bis 0,1 Gew.-% eines ionischen Tensids und etwa
- 0 bis 30 Gew.-% weitere Zusatzstoffe

auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die in Komponente A enthaltene Polymerdispersion durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Unter "Emulsionspolymerisation" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Polymerisation verstanden, bei dem in Wasser unlösliche oder schlecht

lösliche Monomere mit Hilfe von Emulgatoren in Wasser emulgiert und unter Verwendung wasserlöslicher Initiatoren polymerisiert werden. Geeignete Verfahren zur Emulsionspolymerisation werden beispielsweise in Comprehensive Polymer Chemistry, 4, 171-218, Elias (5. Auflage), 2, 93ff. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 12, 512ff. oder Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 5, 801ff. beschrieben. Weitere geeignete Referenzen sind beispielsweise aus den dem Fachmann bekannten lexikalischen Nachschlagewerken Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Houben-Weyl (E20, 218-268) oder Kirk-Othmer bekannt. Auf die genannten Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen und die Offenbarung der genannten Stellen wird als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes betrachtet.

Als Polymerisationsinitiatoren können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Als Polymerisationsinitiatoren besonders geeignet sind wasserlösliche Initiatoren wie tert.-Butylhydroperoxid, Natriumperoxodisulfat, Peroxodischwefelsäure, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Diazoisobuttersäuredinitril oder Benzoylperoxid. Ebenfalls geeignet sind Redoxinitiatoren, d. h., Systeme die aus Oxidations- und Reduktionsmitteln bestehen. Wasserlösliche Redoxinitiatoren enthalten in vielen Fällen Übergangsmetalle, z. B. Fe/HO (I), es können jedoch auch andere Basiskomponenten enthalten sein, z. B. die Systeme Peroxysulfate/Metabisulfate, Peroxysulfate/Thiosulfate oder Peroxide/Thiosulfate.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Polymerisationsinitiatoren Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat eingesetzt.

Die Menge an eingesetztem Polymerisationsinitiator liegt im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der Regel bei etwa 0,01 bis etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die gesamte eingesetzte Menge an Polymerisationsinitiator bei etwa 0,03 bis etwa 0,2 Gew.-%, beispielsweise bei etwa 0,05 bis etwa 0,15 Gew.-%.

Die Gesamtmenge des Polymerisationsinitiators kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung bereits zu Beginn der Polymerisation in der Dispersion der Füllstoffpartikel vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Polymerisationsinitiator jedoch in mindestens zwei Chargen zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Polymerisationsreaktion zugegeben. So kann z. B. die Zugabe eines Teils der gesamten Menge des Polymerisationsinitiators vor der Monomerzugabe erfolgen, während die Zugabe der verbleibenden Restmenge portionsweise oder kontinuierlich während der Monomerzugabe, oder nach Beendigung der Monomerzugabe erfolgen kann.

Die weiteren in der Polymerdispersion enthaltenden Bestandteile, beispielsweise Schutzkolloide, Tenside und Zusatzstoffe können vor, während oder nach der Emulsionspolymerisation zugegeben werden.

Die Vernetzerharze können ebenfalls vor, während oder nach der Emulsionspolymerisation zugegeben werden. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Vernetzerharze jedoch vor oder während des Polymerisationsprozesses zugegeben. Die Zugabe kann dabei beispielsweise kurz vor Beginn oder mit dem Beginn der Polymerisationsreaktion erfolgen. Es hat sich gezeigt, daß die Zugabe des Vernetzerharzes vor oder während des Polymerisationsprozesses zu Produkten führt, deren Lagerstabilität bei hohen Temperaturen, beispielsweise bei etwa 30 bis etwa 50°C, gegenüber Produkten, bei denen das Vernetzerharz nach der Polymerisation zugegeben wurde, erhöht ist.

Einer erfindungsgemäß als Komponente A einsetzbare Zusammensetzung kann im wesentlichen eine beliebige Konsistenz aufweisen. So ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise möglich, daß eine erfindungsgemäße Komponente A eine Brookfield-Viskosität von wenigen mPas, beispielsweise mindestens etwa 50 oder mindestens etwa 100 mPas, aufweist. Es ist erfindungsgemäß jedoch ebenso möglich, daß eine als Komponente A einsetzbare Zusammensetzung eine im wesentlichen pastöse oder cremige Konsistenz aufweist. Derartige Zusammensetzungen können beispielsweise eine Brookfield-Viskosität von mehreren Pas, beispielsweise bis zu etwa 25 oder bis zu etwa 50 Pas aufweisen. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist eine als Komponente A einsetzbare Zusammensetzung jedoch eine

Brookfield-Viskosität von etwa 1000 bis etwa 20.000, insbesondere etwa 2000 bis etwa 15.000 oder etwa 5000 bis etwa 12.000 mPas auf.

Neben den bereits genannten Bestandteilen weist ein erfindungsgemäßer Mehrkomponentenklebstoff noch mindestens eine Komponente B auf, die mindestens ein Vernetzerharz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Vernetzerharzen enthält.

Als Vernetzerharze eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Phenol-Formaldehyd-Harze oder Hydroxymethyl-substituierte Harnstoffether, Hydroxymethyl-substituierte Melamine, Hydroxymethyl-substituierte Benzoguanamine, Hydroxymethyl-substituierte Pyrimidinone oder Hydroxymethyl-substituierte Triazinone, beispielsweise 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyimidazolidon (4,5-Dihydroxy-N,N'-dimethylolethylenharnstoff) oder Dihydroxymethylethylenharnstoff, Dihydroxymethylpropylenharnstoff oder Dihydroxymethyluron oder deren Thioderivate oder Selbstkondensationsprodukte davon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Geeignete Phenol-Formaldehyd-Harze lassen sich durch Umsetzung von Phenol oder Phenolderivaten mit Formaldehyd oder Formaldehydderivaten unter Molekulargewichtsaufbau erhalten. Die Herstellung solcher Phenol-Formaldehyd-Harze verläuft nach den allgemeinen Regeln der anorganischen Chemie und ist dem Fachmann bekannt. Im Rahmen der Erfindung geeignete Phenol-Formaldehyd-Harze weisen nach der Vernetzung in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung einen Erweichungspunkt (ring and ball) von etwa 80 bis etwa 130 °C, beispielsweise etwa 90 bis etwa 120 °C auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Bestandteil der Komponente B geeignete Phenol-Formaldehyd-Harze weisen OH-Gruppen an den aromatischen Phenoleinheiten auf. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Phenol-Formaldehyd-Harze eingesetzt, die eine OH-Zahl von 100 oder weniger, beispielsweise etwa 80, etwa 60 oder etwa 40 oder darunter, beispielsweise etwa 20 oder etwa 10, aufweisen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die eingesetzten Phenol-Formaldehyd-Harze weniger als 1,0 Gew.-% freie Methylgruppen, beispielsweise weniger als 8 Gew.-%, weniger 6 Gew.-% oder weniger als 4 Gew.-% oder darunter, auf. Geeignete Phenol-Formaldehyd-Harze sind in Wasser selbst dispergierbar

und als Dispersion über einen längeren Zeitraum stabil.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können als Bestandteil der Komponente B auch solche Phenol-Formaldehyd-Harze eingesetzt werden, deren Phenoleinheiten in p-Position zur OH-Gruppe substituiert sind. Als Substituenten sind beispielsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylketten mit 1 bis etwa 22 C-Atomen geeignet.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Bestandteil der Komponente B geeigneten Phenol-Formaldehyd-Harze werden üblicherweise als wäßrige Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von bis zu etwa 60 Gew.-% vertrieben. Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Emulsionen eingesetzt, die eine Viskosität von etwa 50 bis etwa 100 poise bei einem Feststoffgehalt von etwa 45 bis etwa 55 Gew.-% und einem pH-Wert von etwa 6,5 bis etwa 7,5 aufweisen. Geeignete Phenol-Formaldehyd-Harze sind beispielsweise unter dem Namen Resin XR 14277 A (Hersteller: CECA / ELF-Atochem) erhältlich. Es handelt sich um die wäßrige Emulsion eines reaktionsfreudigen Phenolharzes mit geringem Gehalt an freiem Formaldehyd (weniger als 0,1 %). Es ist ein milchiges, weiß bis leicht gelblich gefärbtes Produkt mit einer Viskosität im Bereich von 60 bis 80 Poise und einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 7,5, das einen Feststoffgehalt von 49 bis 52 % Gew.-% aufweist.

Ebenfalls geeignet sind die von Schenectady International vertriebenen Vernetzerharze des Typs HRJ und SP, beispielsweise SP-8025, insbesondere die Harze:

- HRJ-11112 (Terpen/Phenol-Basis) mit einer Brookfield-Viskosität von 300 – 750, einer Partikelgröße von etwa 0,5 bis etwa 3,0 µm, einem Feststoffgehalt von etwa 39 bis etwa 47 % und einem pH-Wert von etwa 9 – 10 sowie
- HRJ-10416 (Alkyl/Phenol-Basis) mit einer Brookfield-Viskosität von 1200 – 2750, einer Partikelgröße von etwa 1,0 bis etwa 5,0 µm, einem Feststoffgehalt von etwa 51 bis etwa 57 % und einem pH-Wert von etwa 4,5 – 6,5.

Als weitere Vernetzerharztypen, die als Bestandteil der Komponente B geeignet sind, eignen sich Vernetzerharze auf Basis von Hydroxymethyl-substituierten Imidazolidinonen wie das 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyimidazolidinon (4,5-Dihydroxy-N,N'-dimethylethylenharnstoff), Hydroxymethyl-substituierten Pyrimidinonen oder

Hydroxymethyl-substituierten Triazinonen oder deren Selbstkondensationsprodukte oder gemischte Kondensate aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen. Derartige Vernetzerharze sind beispielsweise unter den Namen Fixapret, Stabilitex, Permafresh, Sarcoset, Sumitex, Prox, Knittex, Cassurit, Neuperm oder Depremol kommerziell erhältlich.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Vernetzerharze die Verbindungen der Fixapret-Reihe eingesetzt, beispielsweise Fixapret C-PX, Fixapret COC, Fixapret CP 40 IGD, Fixapret CPK IGD, Fixapret CPNS IGD, Fixapret CP IGD oder Fixapret CPN IGD. Die genannten Verbindungen werden üblicherweise als wäßrige Emulsionen oder Lösungen mit einem Feststoffgehalt zwischen etwa 30 etwa 50 Gew.-% eingesetzt. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der pH-Wert etwa 7,5 bis etwa 9.

Bei Fixapret C-PX handelt es sich um ein Polykondensationsprodukt von Glyoxal-Harnstoff-Formaldehyd (Dimethylglyoxal-Urein) in Wasser, mit einem pH-Wert von 8,0 bis 8,5, einem Feststoffgehalt von 40 bis 42 Gew.-%, einem Gehalt an freiem Formaldehyd von weniger als 1,1 Gew.-%, einer Dichte von 1,03 bis 1,06 g /cm³, einer Apha-Farbzahl von höchstens 50, das in Gegenwart von MgCl keine Fällung verursacht.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Polymerdispersion ein Vernetzerharz auf Basis von 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyimidazolidinon (4,5-Dihydroxy-N,N'-dimethylolethylenharnstoff) entweder in Form der reinen angegebenen Verbindungen, deren Selbstkondensationsprodukten oder deren Gemisch.

Weitere geeignete Vernetzerharze sind beispielsweise in der unter dem Namen Stabilitex (Hersteller: BASF) vertriebenen Produktreihe kommerziell erhältlich. Grundsätzlich sind alle unter dem oben genannten Namen vertriebenen Produkte einsetzbar. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Vernetzerharz jedoch Stabilitex ZF oder Stabilitex GFA eingesetzt. Die genannten Verbindungen werden üblicherweise als wäßrige Emulsionen oder Lösungen mit einem Feststoffgehalt zwischen etwa 30 etwa 50 Gew.-% eingesetzt. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform

beträgt der pH-Wert etwa 7,5 bis etwa 9.

Die Komponente B enthält die Vernetzerharze in einer Menge von etwa 10 bis etwa 70 Gew.-%, beispielsweise in einer Menge von 30 bis etwa 50 Gew.-% oder etwa 35 bis etwa 45 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Komponente B als Vernetzerharze 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyimidazolidinon (4,5-Dihydroxy-N,N'-dimethylolethylenharnstoff) oder Dihydroxymethylethylenharnstoff, Dihydroxymethylpropylenharnstoff oder Dihydroxymethyluron oder deren Thioderivate entweder in Form der jeweiligen angegebenen Verbindungen, deren Selbstkondensationsprodukten oder gemischten Kondensaten aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen oder Kondensate.

Die erfindungsgemäßen Mehrkomponentenklebstoffe eignen sich zur Verklebung von gleichen oder unterschiedlichen Substraten, wobei sowohl Substrate mit glatter Oberfläche als auch Substrate mit rauen oder porösen Oberflächen beschichtet bzw. geklebt werden können. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Mehrkomponentenklebstoffe zur Beschichtung oder Verklebung von Substraten auf der Basis von natürlichen Rohstoffen, beispielsweise zur Verklebung von Holz, Holzwerkstoffen, Papier oder Pappe verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mehrkomponentenklebstoffe werden dem Verbraucher dahingehend zur Verfügung gestellt, daß die einzelnen Komponenten des mehr Komponentenklebstoffes in getrennten Gebinden enthalten sind. Die unterschiedlichen Komponenten können dabei beispielsweise getrennt vertrieben werden, so daß der Verbraucher sich die erforderlichen Mengen an Harz und Härter im wesentlichen selbst zusammenstellen kann. Es ist jedoch erfindungsgemäß ebenso vorgesehen, daß die einzelnen Komponenten A und B zwar in getrennten Gebinden, jedoch in einer zusammenhängenden Verpackungen abgegeben werden. Die letztgenannte Methode weist insbesondere im Heimwerkerbereich den Vorteil auf, daß die Menge an Harz und Härter innerhalb einer Verpackungen derart aufeinander abgestimmt werden kann, daß bei der

vollständige Vermischung der einzelnen Komponenten ein optimal wirksamer Klebstoff entsteht.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso vorgesehen, daß die Abgabe der einzelnen Komponenten im Rahmen eines Klebstoffkits erfolgt. Ein derartiges Klebstoffkit umfaßt dabei eine im wesentlichen geschlossene Verpackung, die alle Bestandteile des Mehrkomponentenklebstoffs, beispielsweise also Komponente A und Komponente B, in räumlich getrennter Anordnung, beispielsweise in getrennten Gebinden oder in einer Kartusche mit mehreren voneinander getrennten Räumen, enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Klebstoffkit, mindestens umfassend eine erfindungsgemäße Komponente A und eine erfindungsgemäße Komponente B in getrennten Gebinden.

Um die Vermischung der getrennt voneinander vorliegenden Komponenten zu einem Klebstoff zu erleichtern kann es vorteilhaft sein, einem erfindungsgemäßen Klebstoffkit eine Mischvorrichtung beizugeben. Als Mischvorrichtungen eignen sich beispielsweise Spatel oder Löffel, die im einfachsten Fall eine Vermischung der einzelnen Komponenten in einem vom Anwender bereitgestellten Gefäß ermöglichen. Es ist jedoch ebenso möglich die einzelnen Komponenten des Klebstoffs bereits in Mischgeräten, beispielsweise in einer Kartusche, abzugeben, wobei eine entsprechende Kartusche beispielsweise im Austragsbereich einen Statikmischer aufweisen kann.

Die erfindungsgemäßen mehr Komponentenklebstoffes eignen sich zur Herstellung von Klebstoffen. Hierzu werden die einzelnen Klebstoffkomponenten in einem geeigneten Mischungsverhältnis vermischt.

Die Mischung der einzelnen Komponenten wird vorzugsweise so vorgenommen, daß der Anteil an Vernetzer am gesamten Klebstoff etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 10 oder etwa 1 bis etwa 6 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäß als Komponente B eingesetzten Vernetzerharze eignen sich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrkomponentenklebstoffe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung eines Vernetzerharzes auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, Hydroxymethyl-substituierten Imidazolidinonen oder Thioimidazolidinonen, Hydroxymethyl-substituierten Pyrimidinonen oder Hydroxymethyl-substituierten Triazinonen oder deren Selbstkondensationsprodukte oder gemischte Kondensate aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen als Bestandteil von Mehrkomponentenklebstoffen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Zusammensetzung, mindestens enthaltend Wasser, mindestens ein durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres, mindestens ein Schutzkolloid und mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz als Bestandteil von Mehrkomponentenklebstoffen.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mehrkomponentenklebstoffe wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Formulierungsbeispiele hergestellt.

Tabelle 1

| Formulierungsbeispiele : | Bestandteil | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Komponente A : | DLR | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | AlCl₃* | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 0,0 |
| | | | | | |
| Komponente B : | Stabitex | 2,5 | 1,25 | 5,0 | 0,0 |
| | GFA | | | | |

DLR = Mowilith DLR (Hersteller: Fa Clariant)

* = AlCl₃ wurde als 30 Gew.-%ige Lösung in Wasser eingesetzt

Stabitex GFA: Hersteller BASF

Die Formulierungsbeispiele 1 bis 3 stellen erfindungsgemäße Beispiele dar, Beispiel 4 wurde zum Vergleich mit nicht additvierten Systemen eingefügt.

Als Formulierungsbeispiel 5 wurde zum Vergleich ein handelsüblicher Dispersionsklebstoff, der die Norm EN 204 D3 erfüllt, eingesetzt (Vinnapas LL8525, Hersteller: Fa. Wacker, Burghausen).

Die Formulierungsbeispiele 1 bis 5 wurden gemäß EN 204 D1 bis D3 überprüft. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

| Formulierungsbeispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EN 204 D1 | 11,5 | 11,0 | 10,9 | 11,2 | 11,7 |
| EN 204 D2 | 9,3 | 8,9 | 9,0 | 8,6 | 9,2 |
| EN 204 D3 | 3,5 | 2,1 | 2,0 | * 0,0 | 3,1 |

* = Prüfkörper sind auseinandergefallen

Sollwerte der EN 204 sowie die Lagerungsfolge nach der geprüft wurde:

| | | | |
|-----------|-----------------------------|-------------------------|------------------|
| EN 204 D1 | soll > 10 N/mm ² | Trockenbindefestigkeit, | Lagerungsfolge 1 |
| EN 204 D2 | soll >= 8 N/mm ² | Naßbindefestigkeit, | Lagerungsfolge 2 |
| EN 204 D3 | soll >= 2 N/mm ² | Naßbindefestigkeit, | Lagerungsfolge 3 |

Die Formulierungsbeispiele wurden weiterhin auf die nachfolgend aufgelisteten Parameter hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|----------|
| Wärmefestigkeit | 5,7 | 5,6 | 5,4 | 5,5 | 7,5 |
| pH-Wert | 3,2 | 3,2 | 3,3 | 6,5 | 3,0 |
| Viskosität | 6500 | 6800 | 5900 | 12.700 | 11.000 |
| Festkörpergehalt | 49,0 | 49,2 | 48,4 | 50,3 | 48,0 |
| offene Zeit | 13 | 13 | 13 | 12 | 12 |
| Hartholzverleimung | >90 | >90 | >90 | >90 | >90 |
| MFT | <5°C | <5°C | <5°C | <5°C | <5°C |
| Verfärbung | Ahorn/nein | Ahorn/nein | Ahorn/nein | Ahorn/nein | Ahorn/ja |

Topfzeitüberprüfung der Formulierungsbeispiele Nr. 1 bis 4

Jeweils eine Zusammensetzung gemäß Formulierungsbeispiel 1 bis 4 wurde 21 Tage bei 23 °C gelagert und anschließend auf die nachfolgend aufgelisteten Parameter hin untersucht. Die Eigenschaften der Verklebungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Messungen nach 21 Tagen Lagerung bei 23°C :

| Formulierungsbeispiel | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| EN 204 D1 | 14,2 | 13,1 | 13,2 | 11,4 |
| EN 204 D2 | 9,0 | 8,3 | 8,6 | 8,9 |
| EN 204 D3 | 6,2 | 5,7 | 6,1 | 0,0 |
| Wärmefestigkeit | 6,8 | 6,7 | 6,3 | 5,7 |
| pH-Wert | 3,3 | 3,2 | 3,3 | 6,5 |
| Viskosität | 12.300 | 11.500 | 11.900 | 12.700 |
| offene Zeit | 13 | 13 | 13 | 12 |
| Hartholzverleimung | >90 | >90 | >90 | >90 |
| MFT | <5°C | <5°C | <5°C | <5°C |
| Verfärbung | Ahorn/nein | Ahorn/nein | Ahorn/nein | Ahorn/nein |

Die in den Beispielen genannten Prüfmethoden werden wie folgt beschrieben:

Bestimmung der offenen Zeit

Die Messung erfolgt an konditionierter, ungedämpfter massiver Buche (*Fagus sylvatica*) mit einer Holzfeuchte von 8-10 % und einem Klebstoffauftrag von 200µ.

Zur Messung wird unter konstanten klimatischen Bedingungen bei 23°C und 50 % relativer Feuchte der zu prüfende, bei 23°C gelagerte Klebstoff, mit einem Spiralraket aufgetragen. Im Abstand von einer Minute wird der Klebstoffilm auf Hautbildung getestet. Ist eine Hautbildung zu erkennen, wird von dem ermittelten Wert eine Minute abgezogen. Zur Kontrolle des ermittelten Wertes wird der Klebstoff anschließend nach DIN EN 204 geprüft, wobei die Prüfkörperherstellung gemäß DIN EN 205 durchgeführt wird. Zur Herstellung des Prüfkörpers wird dann gemäß der ermittelten offenen Zeit der Prüfkörper nach Applikation des Klebstoffes offen bei 23°C und 50 % relativer Feuchte liegen gelassen und unmittelbar danach verpreßt.

Wird die entsprechende Beanspruchungsgruppe der DIN EN 204 erfüllt, so gilt die ermittelte offene Zeit als gesichert.

Angabe : Zeit [min.]

Bestimmung der Wärmefestigkeit gemessen nach Watt 91

Mit dem zu prüfendem Klebstoff werden Prüfkörper nach DIN EN 205 hergestellt. Anschließend werden diese in Anlehnung an die DIN EN 204 D1, Lagerungsfolge 1, im Zugscherversuch in der Wärme geprüft. Abweichend von der DIN EN 204 D1 wird dazu der Prüfkörper nicht bei Raumtemperatur zerrissen sondern in der Wärme. Dazu werden die zu prüfenden Prüfkörper 1 h bei 80°C im Umlufttrockenschrank gelagert. Nach Entnahme des Prüfkörpers muß der Prüfkörper innerhalb von 10 Sekunden in einer Zerreißmaschine zerrissen werden, um Wärmeverluste auszuschließen. Die Vorschubgeschwindigkeit der Zerreißmaschine beträgt 50 mm/min.

Angabe : Zugscherfestigkeit [N/mm²]

Bestimmung der Wasserfestigkeit

DIN EN 204 vom Oktober 1991, Beurteilung von Klebstoffen für nichttragende Bauteile zur Verbindung von Holz und Holzwerkstoffen

Angabe : Zugscherfestigkeit [N/mm²], Beanspruchungsgruppe, Lagerungsfolge

Bestimmung der Viskosität

Gemessen nach Brookfield RTV-DV II ISO 2555 bei 23°C

Angabe [mPas]

pH-Wert Messung nach DIN 53785

Mikroprozessor pH-Meter pH 537 WTW pH - Meter CG 818, Fa. Schott Einstabmeßkette Typ N 61. Kalibrierung vor der Messung. Messung bei 23°C

Bestimmung der Hartholzverleimung

Die Prüfung erfolgt an stumpf verleimter massiver, ungedämpfter Buche (*Fagus sylvatica*) mit einer Holzfeuchtigkeit von 8 - 10 %. Dazu werden 5 Buchenhölzer mit den Maßen $l=20$ cm, $b=4$ cm, $h=2$ cm so aneinandergeleimt, daß eine Gesamtfläche von 20 mal 20 cm entsteht. Das Holz ist vorher für mindestens 3 Monate unter konstanten Bedingungen bei 23°C und 50 % relativer Feuchte zu konditionieren. Die Verklebung der Holzteile erfolgt unter definierten klimatischen Bedingungen bei 23°C und 50 % relativer Feuchte, wobei der Klebstoff selbst ebenfalls eine Temperatur von 23°C haben soll. Der Klebstoffauftrag erfolgt einseitig mit einem 200µ Spiralrakel. Gefügt werden die Teile unmittelbar nach Applikation des Klebstoffes. Der Preßdruck soll zwischen 0,6 und 0,7 N/mm² liegen. Die Preßzeit richtet sich nach dem Klebstoffsystem. Nach einer anschließenden Lagerung über 7 Tage bei 23°C 50 % iger Luftfeuchte wird dann das Bruchbild nach gezielter Zerstörung des Prüfkörpers in der Leimfuge (Spalttest) beurteilt.

Angabe : Holzbruch [%]

Festkörpergehalt nach DIN 53189 / ISO 1625

Auswertung :

$$\text{Trockenrückstand [\%]} = \frac{\text{Trockenrückstand [g]}}{\text{Einwaage [g]}} \times 100 \%$$

Angabe : [%]

MFT nach DIN 53787 / ISO 2115

Prüfung der Verfärbungsneigung an Holz, hervorgerufen durch das Klebstoffsystem

Der zu prüfende Klebstoff wird in einer Schichtdicke von 250 µ auf das zu prüfende Holz mit Hilfe einer Rakel aufgetragen. Die Trocknung und Lagerung erfolgt bei 23°C und 50 % relativer Feuchte. Nach 7 Tagen werden der Klebstofffilm und das Holz auf Verfärbung untersucht. Als Vergleich wird der Klebstoff unter gleichen Bedingungen auf einem neutralen Untergrund, z.B. Glas, appliziert.

Angabe : Holzart, Verfärbung ja/nein

Patentansprüche

1. Mehrkomponentenklebstoff mit mindestens 2 Komponenten A und B, wobei
 - a) Komponente A mindestens eine Polymerdispersion, enthaltend Wasser, mindestens ein durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres, mindestens ein Schutzkolloid, mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz und
 - b) Komponente B mindestens ein Vernetzerharz auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, Hydroxymethyl-substituierten Imidazolidinonen oder Thioimidazolidinonen, Hydroxymethyl-substituierte Harnstoffethern, Hydroxymethyl-substituierte Melaminen, Hydroxymethyl-substituierten Benzoguanaminen, Hydroxymethyl-substituierten Pyrimidinonen oder Hydroxymethyl-substituierten Triazinonen oder deren Selbstkondensationsprodukten oder gemischte Kondensate aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungenenthält.
2. Mehrkomponentenklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion einen pH-Wert von 1 bis 5 aufweist.
3. Mehrkomponentenklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A als wasserlösliches, saures Metallsalz ein Aluminium-, ein Chrom- oder ein Zirkonsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Salze enthält.
4. Mehrkomponentenklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion ein OH-Gruppen tragendes Schutzkolloid enthält.
5. Mehrkomponentenklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion mindestens 50 Gew.-% eines durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymeren enthält.

6. Mehrkomponentenklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion als durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres Polyvinylacetat oder ein unter Verwendung von Vinylacetat hergestelltes Copolymeres enthält.
7. Mehrkomponentenklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente B als Vernetzerharz 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyimidazolidinon (4,5-Dihydroxy-N,N'-dimethylolethylenharnstoff) Dihydroxymethylethylenharnstoff, Dihydroxymethylpropylenharnstoff oder Dihydroxymethyluron, Monohydroxymethylharnstoff, Dihydroxymethylharnstoff, Hydroxymethyl-substituierte Harnstoffether, Hydroxymethyl-substituierte Melamine, Hydroxymethyl-substituierte Benzoguanamine, Hydroxymethyl-substituierte Pyrimidinone oder Hydroxymethyl-substituierte Triazinone entweder in Form der angegebenen Verbindungen, oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon, die Selbstkondensationsprodukte der einzelnen Vernetzerharze oder Kondensationsprodukte aus zwei oder mehr der genannten Vernetzerharze, enthält.
8. Klebstoffkit, mindestens umfassend zwei Komponenten A und B, wobei
 - a) als Komponente A mindestens eine Polymerdispersion, enthaltend Wasser, mindestens ein durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres, mindestens ein Schutzkolloid, mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz und
 - b) als Komponente B mindestens ein Vernetzerharz auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, Hydroxymethyl-substituierten Imidazolidinonen oder Thioimidazolidinonen, Hydroxymethyl-substituierten Pyrimidinonen oder Hydroxymethyl-substituierten Triazinonen oder deren Selbstkondensationsprodukte oder gemischte Kondensate aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen.enthalten ist und die einzelnen Komponenten räumlich voneinander getrennt sind.

9. Klebstoffkit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Mischvorrichtung umfaßt.
10. Verwendung eines Vernetzerharzes auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, Hydroxymethyl-substituierten Imidazolidinonen oder Thioimidazolidinonen, Hydroxymethyl-substituierten Pyrimidinonen oder Hydroxymethyl-substituierten Triazinonen oder deren Selbstkondensationsprodukte oder gemischte Kondensate aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen als Bestandteil von Mehrkomponentenklebstoffen.
11. Verwendung einer Zusammensetzung, mindestens enthaltend Wasser, mindestens ein durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres, mindestens ein Schutzkolloid und mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz als Bestandteil von Mehrkomponentenklebstoffen.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000818 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09J 131/04,**
C08K 5/34

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06421

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2002 (12.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 30 097.2 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE

32549 Bad Oeynhausen (DE). **JAKUBOWSKI, Gerard**
[DE/DE]; Lüneburger Str. 33e, 27751 Delmenhorst (DE).
LOHR, Christoph [DE/DE]; Am Wolfshahn 16, 42117
Wuppertal (DE). **HALLER, Werner** [DE/DE]; Isarstr.
8, 40699 Erkrath (DE). **PAVEZ ARANGUIZ, Roberto,**
Antonio [CL/CL]; Santiago Street #288, Graneros. VI
Region (CL).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, CZ, PL,
RU, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT**
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 17. April 2003

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRÜNEWÄLDER,**
Bernhard [DE/DE]; Benrather Str. 31a, 40721 Hilden
(DE). **FRIEDRICH, Klaus** [DE/DE]; Weizenacker 7,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MULTI-COMPONENT ADHESIVE

WO 03/000818 A3 (54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENKLEBSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a multi-component adhesive that contains at least two components A and B, wherein a) component A contains at least one polymer dispersion, comprising water, at least one polymer producible by emulsion polymerization, at least one protective colloid, at least one water-soluble, acidic metal salt, and b) component B contains at least one cross-linking resin. The invention further relates to an adhesive kit that contains at least two of the above-mentioned components, and to the use of components A and B in multi-component adhesives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Mehrkomponentenklebstoff mit mindestens 2 Komponenten A und B, wobei a) Komponente A mindestens eine Polymerdispersion, enthaltend Wasser, mindestens ein durch Emulsionspolymerisation herstellbares Polymeres, mindestens ein Schutzkolloid, mindestens ein wasserlösliches, saures Metallsalz und b) Komponente B mindestens ein Vernetzerharz enthält, ein Klebstoffkit, das mindestens zwei der oben genannten Komponenten enthält sowie die Verwendung der Komponenten A und B in Mehrkomponentenklebstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/06421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J131/04 C08K5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 623 661 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 9 November 1994 (1994-11-09) page 9 -page 10; claims 1-3 page 3, line 25,31,32,45-47,54-56 page 4; example 1 page 7; table 1 | 1-6, 10, 11 |
| Y | --- | 7-9 |
| X | EP 0 394 774 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 31 October 1990 (1990-10-31) page 9; claims 7,8 page 3, line 43 page 4, line 13-15,21-24 page 4 -page 5; examples 1-18 | 1-6, 10, 11 |
| Y | --- | 7-9 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2002

Date of mailing of the international search report

30/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baekelmans, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/06421

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | GB 1 204 819 A (BORDEN CHEMICAL CO (UK)) 9 September 1970 (1970-09-09) page 1, column 1, line 9 - line 21 page 1, column 1, line 34 -column 2, line 46 page 2, column 1, line 7 - line 33 ----- | 7 |
| Y | DE 90 00 839 U (GREVEN, HELMUT) 29 March 1990 (1990-03-29) page 5; claims 1-3 ----- | 8,9 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06421

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0623661 | A | 09-11-1994 | US 5434216 A | 18-07-1995 |
| | | | CA 2123139 A1 | 08-11-1994 |
| | | | DE 69422745 D1 | 02-03-2000 |
| | | | DE 69422745 T2 | 15-06-2000 |
| | | | EP 0623661 A1 | 09-11-1994 |
| | | | JP 2634027 B2 | 23-07-1997 |
| | | | JP 7070533 A | 14-03-1995 |
| EP 0394774 | A | 31-10-1990 | AU 607095 B2 | 21-02-1991 |
| | | | AU 5328190 A | 08-11-1990 |
| | | | CA 2014711 A1 | 26-10-1990 |
| | | | DE 69023265 D1 | 07-12-1995 |
| | | | DE 69023265 T2 | 18-04-1996 |
| | | | DK 394774 T3 | 19-02-1996 |
| | | | EP 0394774 A1 | 31-10-1990 |
| | | | JP 2302485 A | 14-12-1990 |
| | | | JP 2755777 B2 | 25-05-1998 |
| | | | MX 171949 B | 24-11-1993 |
| | | | US 5391608 A | 21-02-1995 |
| | | | US 5439960 A | 08-08-1995 |
| GB 1204819 | A | 09-09-1970 | DE 2006806 A1 | 26-08-1971 |
| | | | DE 2009621 A1 | 23-09-1971 |
| | | | FR 2053769 A5 | 16-04-1971 |
| | | | US 3619346 A | 09-11-1971 |
| DE 9000839 | U | 29-03-1990 | DE 9000839 U1 | 29-03-1990 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09J131/04 C08K5/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08K C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
|------------|--|--------------------|

| | | |
|---|--|----------------|
| X | EP 0 623 661 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 9. November 1994 (1994-11-09) Seite 9 -Seite 10; Ansprüche 1-3 Seite 3, Zeile 25,31,32,45-47,54-56 Seite 4; Beispiel 1 Seite 7; Tabelle 1 | 1-6, 10, 11 |
|---|--|----------------|

| | | |
|---|-----|-----|
| Y | --- | 7-9 |
|---|-----|-----|

| | | |
|---|---|----------------|
| X | EP 0 394 774 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) Seite 9; Ansprüche 7,8 Seite 3, Zeile 43 Seite 4, Zeile 13-15,21-24 Seite 4 -Seite 5; Beispiele 1-18 | 1-6, 10, 11 |
|---|---|----------------|

| | | |
|---|-----|-----|
| Y | --- | 7-9 |
|---|-----|-----|

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/12/2002

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baekelmans, D

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | GB 1 204 819 A (BORDEN CHEMICAL CO (UK)) 9. September 1970 (1970-09-09) Seite 1, Spalte 1, Zeile 9 - Zeile 21 Seite 1, Spalte 1, Zeile 34 -Spalte 2, Zeile 46 Seite 2, Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 33 ----- | 7 |
| Y | DE 90 00 839 U (GREVEN, HELMUT) 29. März 1990 (1990-03-29) Seite 5; Ansprüche 1-3 ----- | 8,9 |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|----------|----|-------------------------------|
| EP 0623661 | A | 09-11-1994 | US | 5434216 | A | 18-07-1995 |
| | | | CA | 2123139 | A1 | 08-11-1994 |
| | | | DE | 69422745 | D1 | 02-03-2000 |
| | | | DE | 69422745 | T2 | 15-06-2000 |
| | | | EP | 0623661 | A1 | 09-11-1994 |
| | | | JP | 2634027 | B2 | 23-07-1997 |
| | | | JP | 7070533 | A | 14-03-1995 |
| EP 0394774 | A | 31-10-1990 | AU | 607095 | B2 | 21-02-1991 |
| | | | AU | 5328190 | A | 08-11-1990 |
| | | | CA | 2014711 | A1 | 26-10-1990 |
| | | | DE | 69023265 | D1 | 07-12-1995 |
| | | | DE | 69023265 | T2 | 18-04-1996 |
| | | | DK | 394774 | T3 | 19-02-1996 |
| | | | EP | 0394774 | A1 | 31-10-1990 |
| | | | JP | 2302485 | A | 14-12-1990 |
| | | | JP | 2755777 | B2 | 25-05-1998 |
| | | | MX | 171949 | B | 24-11-1993 |
| | | | US | 5391608 | A | 21-02-1995 |
| | | | US | 5439960 | A | 08-08-1995 |
| GB 1204819 | A | 09-09-1970 | DE | 2006806 | A1 | 26-08-1971 |
| | | | DE | 2009621 | A1 | 23-09-1971 |
| | | | FR | 2053769 | A5 | 16-04-1971 |
| | | | US | 3619346 | A | 09-11-1971 |
| DE 9000839 | U | 29-03-1990 | DE | 9000839 | U1 | 29-03-1990 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)